

28. 9. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月22日

出願番号
Application Number: 特願2003-424804

[ST. 10/C]: [JP2003-424804]

出願人
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3097924

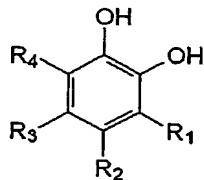
【書類名】 特許願
【整理番号】 PX030407
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09J 4/00
C09J 11/00
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県新座市野火止 6-5-22
【氏名】 藤井 耕一
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県川越市伊勢原町 5-5-5-8-407
【氏名】 村上 和夫
【特許出願人】
【識別番号】 000002886
【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100088764
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 勝利
【電話番号】 03-5203-7754
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008257
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0214178

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を表面に有する光ディスク用基板の前記薄膜層に積層する樹脂層中に含有され、前記薄膜層の耐光性を向上させるための耐光性向上剤であって、式(I)

【化1】

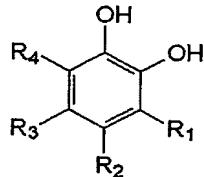


(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立的に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコキシ基、置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇を有していても良い炭素数1～24のアルキル基、或いは置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇を有していても良い炭素数1～24のアルケニル基を表す(式中、R₅、R₆、及びR₇はそれぞれ独立的に、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルケニル基を表す。)。)で表される化合物を有効成分として含有することを特徴とする銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を有する光ディスク用の耐光性向上剤。

【請求項2】

銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を表面に有する光ディスク用基板の前記薄膜層上に紫外線硬化型組成物の硬化皮膜からなる樹脂層を有する光ディスクであって、前記紫外線硬化型組成物がラジカル重合性化合物、式(I)

【化2】

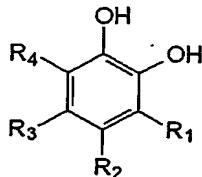


(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立的に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコキシ基、置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇を有していても良い炭素数1～24のアルキル基、或いは置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇を有していても良い炭素数1～24のアルケニル基を表す(式中、R₅、R₆、及びR₇はそれぞれ独立的に、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルケニル基を表す。)。)で表される化合物及びラジカル性の光重合開始剤を含有することを特徴とする光ディスク。

【請求項3】

2枚の光ディスク用基板を紫外線硬化型組成物の硬化皮膜からなる樹脂層により貼り合わせた光ディスクであって、(a)前記2枚の光ディスク用基板の少なくとも一方の基板が、その表面に銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を有し、前記薄膜層を接着面として前記樹脂層により貼り合わされ、(b)前記紫外線硬化型組成物が、ラジカル重合性化合物、式(I)

【化3】



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立的に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコキシ基、置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇を有していても良い炭素数1～24のアルキル基、或いは置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇

を有していても良い炭素数1～24のアルケニル基を表す（式中、R₅、R₆、及びR₇はそれぞれ独立的に、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルケニル基を表す。）で表される化合物及びラジカル性の光重合開始剤を含有することを特徴とする光ディスク。

【請求項4】

前記薄膜層の膜厚が10～30nmである請求項2又は3のいずれかに記載の光ディスク。

【書類名】明細書

【発明の名称】光ディスク用耐光性向上剤及びそれを用いた光ディスク

【技術分野】

【0001】

本発明は、光ディスク用耐光性向上剤に関し、更に詳しくは、銀または銀を主成分とする合金の薄膜層を有する光ディスクに使用する光ディスク用耐光性向上剤、及びそれを使用した光ディスクに関する。

【背景技術】

【0002】

貼り合わせ型光ディスクの代表例としては、DVD（デジタルバーサタイルディスク又はデジタルビデオディスク）がある。このDVDは、表面に情報記録層を有している2枚の光ディスク用基板同士を、あるいは情報記録層を有している1枚の光ディスク用基板と情報記録層を有さない光ディスク用基板とを、情報記録層が形成されている面を接着面として貼り合わせたものである。貼り合わせる際の接着剤としては、紫外線硬化型組成物を使用することが一般的である。

なお、情報記録層とは、光ディスク用基板に形成したピットと称する凹凸又は相変化材料や色素等からなる層、及びその上に形成する反射膜の積層体をいう。この反射膜は情報記録層の最外郭部に形成する層であり、記録情報を読み取るための光を反射する層である。一般的には、反射膜は金属または金属合金により形成する。また、用途に応じて膜厚を調製し、読み取り光の一部を反射する半透明反射膜あるいは読み取り光を完全に反射する完全反射膜とする。

【0003】

DVDにおいては、再生専用型の場合、貼り合わせる2枚の光ディスク用基板の構成に基づき各種のタイプが存在する。例えば、DVD-10は、ポリカーボネート基板の片面に記録情報に対応するピットと称する凹凸を設け、その上に反射膜として、例えばアルミニウムの層を形成した2枚の光ディスク用基板を貼り合わせたものである。また、DVD-5は、DVD-10を製造するために用いる2枚の光ディスク用基板の内の1枚を、情報記録層を有しない透明なポリカーボネート基板としたものであり、また、DVD-9は、DVD-10を製造するために用いる2枚の光ディスク用基板の内の1枚を、半透明反射膜による情報記録層を有する光ディスク用基板としたものである。更に、DVD-18は、片面に半透明反射膜及び完全反射膜の2層の情報記録層を有する基板を2枚貼り合わせた構造のものもある。現在では記録容量が大きく片面から2層の情報を読み取れるDVD-9が主流になっている。

【0004】

このDVD-9等の半透明反射膜としては、金またはケイ素化合物が主として使用されている。しかし、金は材料の値段が非常に高くコスト面で不利であり、またケイ素化合物は成膜が非常に困難であるという欠点がある。そこで、金と比較して低コストであり成膜も容易であることから銀または銀を主成分とする合金への置き換えが盛んに検討されている。

【0005】

しかしながら、金またはケイ素化合物を半透明反射膜として有するDVD-9を製造するための従来の紫外線硬化型接着剤を使用すると、銀または銀を主成分とする合金を半透明反射膜として使用したDVD-9の耐久性を著しく劣化させるという問題が発生した。具体的には、従来の接着剤を使用した銀または銀を主成分とする合金を半透明反射膜として使用したDVD-9を高温高湿環境下に長時間曝露した場合、その接着剤の影響により銀または銀を主成分とする合金の表面が変質して、信号の読み取りエラーの増加や外観不良などが生じ、当該DVD-9の耐久性を著しく低下させるという問題である。

【0006】

更に、このような高温高湿環境下における耐久性低下の問題に加え、銀または銀を主成分とする合金を半透明反射膜として使用したDVD-9を蛍光灯等の室内灯に暴露する耐

光試験を行った場合、半透明反射膜側が黄変あるいは黒変して反射率の低下を引き起こし、情報の読み取りが不可能になるという問題も併発していた。

【0007】

前記高温高湿環境下での問題の解決に対しては、例えば、フェニルチオエチル（メタ）アクリレート類を含有する紫外線硬化型組成物をDVDの接着剤として用いる技術が提案されている（特許文献1参照）。該特許文献には、銀または銀を主成分とする合金を半透明反射膜として使用したDVD-9でも、80°C 85%RH 500時間の高温高湿環境下での試験を行った後に、半透明反射膜の変色やピンホール発生がなく、金を半透明反射膜として使用したDVD-9と同等の耐久性が得られることが記載されている。

【0008】

また、ジシクロペンタジエンジアクリレート、チオキサントン系化合物及びリン酸基を有する（メタ）アクリレートを含有する光ディスク用紫外線硬化型組成物に関する技術が提案されている（特許文献2参照）。当該技術は、アモルファスシリコン樹脂基板と金、銀、銅、アルミニウム等の金属反射膜の両方に優れた密着性を有する組成物に関するものであり、文献中には、重合禁止剤として、例えば、ハイドロキノンモノメチルエーテル、t-ブチルカテコール、p-ベンゾキノン、2, 5-t-ブチルハイドロキノン、フェノチアジン等を組成物全体に対し0.1～5質量%の範囲で使用できることが記載されている。

【0009】

しかしながら、前記の従来技術では、銀または銀を主成分とする合金を半透明反射膜として使用したDVD-9の耐光性に関しては全く触れられておらず、実際に前記技術を用いたDVD-9の耐光試験を行うと半透明反射膜側の変色が著しく、銀または銀を主成分とする合金による半透明反射膜の反射率が低下するという問題があった。

【特許文献1】特開2002-212514号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献2】特開2002-285042号公報（特許請求の範囲、第28段落、第29段落、第34段落）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、銀または銀を主成分とする合金の変質防止能に優れ、蛍光灯等の室内灯に曝露した後でも信号の読み取りエラー（P/Iエラー）の増加や反射率の低下が少ない、銀または銀を主成分とする合金を反射膜として使用した光ディスクを製造するための光ディスク用耐光性向上剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記課題を解決する光ディスク用耐光性向上剤を使用した光ディスクを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

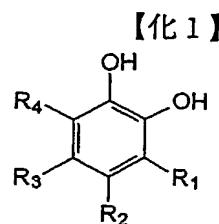
【0011】

本発明者らは上記課題を解決するために銳意検討した結果、光ディスク用紫外線硬化型組成物中に耐光性向上剤としてカテコール誘導体を添加することにより、銀または銀を主成分とする合金の変質防止能、特に蛍光灯等に曝露した場合の耐光性を格段に向上させることが出来ることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0012】

すなわち本発明は、銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を表面に有する光ディスク用基板の前記薄膜層に積層する樹脂層中に含有され、前記薄膜層の耐光性を向上させるための耐光性向上剤であって、式(I)

【0013】



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立的に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコキシ基、置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇を有していても良い炭素数1～24のアルキル基、或いは置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇を有していても良い炭素数1～24のアルケニル基を表す(式中、R₅、R₆、及びR₇はそれぞれ独立的に、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルケニル基を表す。)。)で表される化合物を有効成分として含有することを特徴とする銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を有する光ディスク用の耐光性向上剤を提供するものである。

【0014】

また、本発明は、銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を表面に有する光ディスク用基板の前記薄膜層上に紫外線硬化型組成物の硬化皮膜からなる樹脂層を有する光ディスクであって、前記紫外線硬化型組成物がラジカル重合性化合物、前記式(I)で表される化合物及びラジカル性の光重合開始剤を含有することを特徴とする光ディスクを提供するものである。

【0015】

更に、本発明は、2枚の光ディスク用基板を紫外線硬化型組成物の硬化皮膜からなる樹脂層により貼り合わせた光ディスクであって、(a)前記2枚の光ディスク用基板の少なくとも一方の基板が、その表面に銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を有し、前記薄膜層を接着面として前記樹脂層により貼り合わされ、(b)前記紫外線硬化型組成物が、ラジカル重合性化合物、前記式(I)で表される化合物及びラジカル性の光重合開始剤を含有することを特徴とする光ディスクを提供するものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用することにより、変質防止能に優れ、蛍光灯等の室内灯に曝露した後でも信号の読み取りエラー(P/Iエラー)の増加や反射率の低下が少ない、高耐久性の光ディスクを得ることができる。このため、情報記録層を形成する半透明反射膜または完全反射膜の材料として、銀または銀を主成分とする合金を使用することが容易となり、例えば、低価格で信頼性の高いDVD-9タイプ等の光ディスクの供給が可能になるという著しい効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明を以下に詳しく説明する。なお、本明細書中で反射膜とは、半透明反射膜または完全反射膜のことである。また、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸またはメタクリル酸のことであり、アクリル酸またはメタクリル酸の誘導体についても同様である。

【0018】

本発明の光ディスク用耐光性向上剤は、前記式(I)で表される化合物である。前記式(I)中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立的に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコキシ基、置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇を有していても良い炭素数1～24のアルキル基、或いは置換基として-COOH、-COOR₅、-OCOR₆、又は-OR₇を有していても良い炭素数1～24のアルケニル基を表す(式中、R₅、R₆、及びR₇は、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルケニル基を表す。)。)が、具体的には、(i)水素原子、(ii)フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等のハロゲン原子、(iii)メトキシ、エトキシ、ブトキシ、オクチロキシ等のアルコキシ基、(iv)メチル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ラウリル又はオクタデシル等のアルキル基

、(v) エテニル、プロペニル又は2-ブテニル等のアルケニル基、(vi) 4-カルボキシブチル、2-メトキシカルボニルエチル、メトキシメチル、エトキシメチル等が挙げられる。

【0019】

中でも、好ましいのは、カテコール、3-sec-ブチルカテコール、3-tert-ブチルカテコール、4-sec-ブチルカテコール、4-tert-ブチルカテコール、3, 5-ジ-tert-ブチルカテコール、3-sec-ブチル-4-tert-ブチルカテコール、3-tert-ブチル-5-sec-ブチルカテコール、4-オクチルカテコール及び4-ステアリルカテコールであり、より好ましいのは、カテコール及び4-tert-ブチルカテコールである。特に4-tert-ブチルカテコールを使用することが好ましい。4-tert-ブチルカテコールの市販品としては、例えば、大日本インキ化学工業(株) 製D I C T B C-5 P がある。

【0020】

式(I)で表される化合物を使用した光ディスク用紫外線硬化型組成物の硬化皮膜は、銀または銀を主成分とする合金の変質防止能に優れ、蛍光灯等の室内灯に曝露した後でも信号の読み取りエラー(P I エラー)の増加や反射率の低下を抑えることが可能となる。式(I)で表される化合物は、全組成物に対して0.05~1.0質量%含有させることにより上記の効果が顕著となる。中でも、0.1~1.0質量%が好ましく、0.3~7質量%の範囲がより好ましい。

【0021】

ところで、式(I)で表される化合物は、従来より、光ディスク用紫外線硬化型組成物において、酸化防止剤の1種として添加しうることが知られている。しかしながら、銀または銀を主成分とする合金の薄膜層を有する光ディスクにおいて、式(I)で表される化合物が該薄膜層の変質を防止する特性を有し、蛍光灯等の室内灯に曝露した後でも信号の読み取りエラー(P I エラー)の増加や反射率の低下を抑制する機能を有することは知られていない。この信号の読み取りエラー(P I エラー)の増加や反射率の低下を抑制するメカニズムは解明されていないが、その効果は、後述する実施例からも明らかである。したがって、本発明では、周知化合物である式(I)で表される化合物の新たな作用機序を見出したものである。

【0022】

光ディスク用紫外線硬化型組成物に用いる、ラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合性オリゴマーが使用できる。ラジカル重合性モノマーとしては、単官能(メタ)アクリレートや多官能(メタ)アクリレートを用いることができ、これらは、各々、単独または2種類以上併用して用いることもできる。

【0023】

ラジカル重合性モノマーとしては、公知の化合物が使用できるが、単官能の(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチルテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)ア

クリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0024】

また、多官能の（メタ）アクリレートとしては、例えば、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカジメタノールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールのジ又はトリ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0025】

さらに、ラジカル重合性オリゴマーとしては、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等がある。

【0026】

光ディスク用紫外線硬化型組成物に用いる光重合開始剤は、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合性モノマー等の光ラジカル重合性化合物を硬化しうる公知慣用のものがいずれも使用できる。光重合開始剤としては、分子開裂型または水素引き抜き型のものが本発明に好適である。

【0027】

ラジカル性の光重合開始剤としては、ベンゾインイソブチルエーテル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンジル、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルfosfinオキシド等が好適に用いられ、また、これら以外の分子開裂型のものとして、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンおよび2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン等を併用しても良いし、さらには、水素引き抜き型光重合開始剤であるベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等も併用できる。ラジカル性の光重合開始剤の使用量は、紫外線硬化型組成物の全体に対して、2質量%～10質量%の範囲で含有することが好ましい。

【0028】

上記ラジカル性の光重合開始剤に加えて増感剤を使用することができ、例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N, N-ジメチルベンジルアミンおよび4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等の、前述ラジカル重合性成分と付加反応を起こさないアミン類を併用すること

もできる。もちろん、上記光重合開始剤や増感剤は、紫外線硬化型化合物への溶解性に優れ、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いることが好ましい。

【0029】

また、光ディスク用紫外線硬化型組成物には、必要に応じて、他の添加剤を使用することができ、例えば、熱重合禁止剤、可塑剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、ホスファイト等の酸化防止剤、およびエポキシシラン、メルカプトシラン、(メタ)アクリルシラン等のシランカップリング剤等を、各種特性を改良する目的で配合することもできる。これらは、紫外線硬化型化合物への溶解性に優れたもの、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いる。

【0030】

光ディスク用紫外線硬化型組成物には、酸化防止剤としてヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加することが好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は、紫外線硬化型組成物の全体に対して、0.01質量%～5質量%であることが好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の中でも、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールが特に好ましい。そのような化合物の市販品としては、IRGANOX 1520 L(チバスペチャルティケミカルズ(株)製)がある。光ディスク用紫外線硬化型組成物は、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを含有することにより、高温高湿環境下における耐久性が向上する。

【0031】

光ディスク用紫外線硬化型組成物としては、常温～40℃において、液状であるものを用いるのが好ましい。溶媒は用いない方が好ましく、用いたとしても極力少量に留めるのがよい。また、前記組成物の塗布をスピンドルで行う場合には、粘度を20～1000mPa·sとなるように調整するのが好ましく、DVD用途で用いる場合は100～1000mPa·sに調整するのが良い。

【0032】

上記組成の光ディスク用紫外線硬化型組成物による硬化皮膜を有する光ディスクは、蛍光灯等の室内灯、例えば、中心波長領域が500～650nmの光源に晒された場合でも、変色することが無く、信号の読み取りエラー等を起こすことがない。

【0033】

本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用した光ディスク用紫外線硬化型組成物は、貼り合わせ型の光ディスクの接着剤として用いることができる。例えば、2枚の光ディスク用基板の少なくとも一方の基板が、その表面に銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を有し、該薄膜層を接着面として前記2枚の光ディスク用基板を貼り合わせるための接着剤として本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用した光ディスク用紫外線硬化型組成物を使用することができる。また、該組成物は、銀または銀を主成分とする合金の薄膜を光反射層とするCD-ROMまたはCD-Rなどの保護コート剤として用いてもよい。何れの場合でも優れた耐久性の光ディスクを得ることができる。

【0034】

光ディスク用基板としては、光ディスク用基板として通常用いられるものが使用でき、特にポリカーボネート基板を好適に用いることができる。また、本発明の光ディスクに用いられる「銀を主成分とする合金」としては、例えば、USP6007889に記載されている銀と金の比率(Ag_xAu_y)が以下の比率である銀合金があげられる。

$$0.9 < x < 0.999$$

$$0.001 \leq y \leq 0.10$$

【0035】

本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用した光ディスク用紫外線硬化型組成物を使用する光ディスクのタイプは、好ましくは再生専用型DVDであるDVD-5、DVD-10、DVD-9およびDVD-18、書き込み可能型のDVD-R、DVD+R、書き換え可能型のDVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM等のDVDであり、特に好ましくはDVD-9及びDVD-18である。DVD-9及びDVD-18における銀または

銀を主成分とする合金からなる薄膜層の膜厚は10～30nmであり、他のタイプのDVDにおける銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層の膜厚よりも薄くなっている。本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用した光ディスク用紫外線硬化型組成物は、このように薄い膜厚の銀または銀を主成分とする合金の薄膜上で使用しても十分な耐光性を示すため、銀または銀を主成分とする合金からなる半透明反射膜を有する再生専用型のDVD-9およびDVD-18に使用する紫外線硬化型組成物として最適である。

【0036】

また、本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用した光ディスク用紫外線硬化型組成物を使用する光ディスクはこれらには限定されず、例えば、厚さ約1.1mmの光ディスク用基板の銀または銀を主成分とする合金の薄膜上に、本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物の硬化膜による、厚さ約0.1mm程度の保護層又はカバー層又は光透過層を形成したもの、すなわち、情報読み書き用のレーザー光として青紫色レーザー光に適したタイプのものであっても良いし、DVDと同様の厚さ0.6mmの基板を2枚貼り合わせた構造を有するSACD（スーパー・オーディオCD）であっても良い。更に、銀または銀を主成分とする合金の薄膜を光反射層とするCD-ROMまたはCD-Rなどに用いてもよい。

【0037】

以下に、DVD-5、DVD-10、DVD-9およびDVD-18を製造する場合の例を記載するが、これらに限定されるものではない。

【0038】

（DVD-9の製造）

記録情報を担うピットと称する凹凸の上に40～60nmの金属薄膜（反射層）が積層された光ディスク用基板（A）1枚と、記録情報を担うピットと称する凹凸の上に10～30nmの銀または銀を主成分とする合金の半透明反射膜（半透明反射層）が積層された光ディスク用基板（B）1枚を用意する。

【0039】

なお、前記反射層としては、例えばアルミニウムを主成分とするものや銀または銀を主成分とする合金を使用することができる。また、前記光ディスク用基板としては、光ディスク用基板として公知のものが使用できる。例えば、アモルファス・ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等が挙げられるが、特にポリカーボネート基板を使用することが好ましい。

【0040】

次いで、本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用した光ディスク用紫外線硬化型組成物を前記基板（A）の金属薄膜上に塗布し、更に、半透明反射膜が積層された前記基板（B）を、半透明反射膜の膜面が接着面となるように、金属薄膜面に塗布された本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物を介して基板（A）と貼り合わせ、この貼り合わせた2枚の基板の片面又は両面から紫外線を照射して、両者を接着させDVD-9とする。

【0041】

（DVD-18の製造）

更に、前記のDVD-9を製造した後に、基板（A）上に形成された金属薄膜（反射層）を基板（B）側に残したまま、基板（A）のみを剥離することにより、基板（B）／半透明反射膜（半透明反射層）／本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用した光ディスク用紫外線硬化型組成物の硬化膜／金属薄膜（反射層）が順次積層されたディスク中間体を作製する。そのようなディスク中間体を2枚用意する。次いで、この2枚のディスク中間体の金属薄膜（反射層）を接着面として、それらが対向するように接着することによりDVD-18が得られる。

【0042】

（DVD-10の製造）

記録情報を担うピットと称する凹凸の上に、銀または銀を主成分とする合金による40～60nmの薄膜が積層された光ディスク用基板2枚（C1）及び（C2）を用意する。

片方の基板（C1）の前記薄膜上に本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用した紫外線硬化型組成物を塗布し、もう片方の基板（C2）を薄膜の膜面が接着面となるように、基板（C1）の薄膜面に塗布された上記組成物を介して基板（C1）と貼り合わせ、この貼り合わせた2枚の基板の片面又は両面から紫外線を照射して、両者を接着させDVD-10とする。

【0043】

（DVD-5の製造）

記録情報を担うピットと称する凹凸の上に、銀または銀を主成分とする合金による40～60nmの薄膜が積層された光ディスク用基板（D）を用意する。別に、ピットを有さない光ディスク用基板（E）を用意する。基板（D）の前記薄膜上に本発明の光ディスク用耐光性向上剤を使用した光ディスク用紫外線硬化型組成物を塗布し、該組成物を介して基板（D）と基板（E）を貼り合わせ、この貼り合わせた2枚の基板の片面又は両面から紫外線を照射して、両者を接着させDVD-5とする。

【0044】

紫外線照射にあたっては、例えばメタルハライドランプ、高圧水銀灯などを用いた連続光照射方式で行うこともできるし、U.S.P. 5,904,795記載の閃光照射方式で行うこともできる。効率よく硬化出来る点で閃光照射方式がより好ましい。

【実施例】

【0045】

次に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下実施例中の「部」は「質量部」を表す。

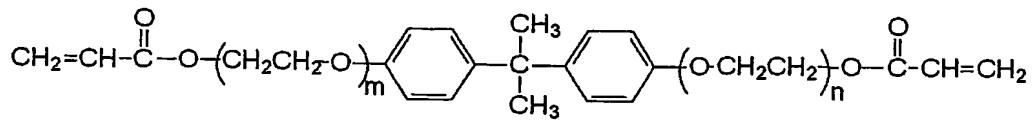
【0046】

＜実施例1＞

ウレタンアクリレートとしてFAU-74SN（大日本インキ化学工業（株）製）7部、ビスフェノールA型エポキシアクリレートとしてユニディックV-5530（大日本インキ化学工業（株）製）8部、下記式（II）で表されるビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物（4モル）のジアクリレート40部、下記式（III）で表されるビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物（10モル）のジアクリレート18部、ジプロピレングリコールジアクリレート11部、ラウリルアクリレート8部、下記式（IV）で表されるエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート1.8部、下記式（V）で表されるエチレンオキサイド変性リン酸メタクリレート0.1部、ジメチルアミノ安息香酸エチル0.1部、光重合開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosフィンオキサイド2部および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン4部、4-tert-ブチルカテコール0.05部、酸化防止剤としてIRGANOX 1520L（チバスペシャルティケミカルズ（株）製）0.2部を配合し、60℃で1時間加熱混合して溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を調製した。紫外線硬化型組成物全体に対する4-tert-ブチルカテコールの含有比率は0.05質量%である。

【0047】

【化2】

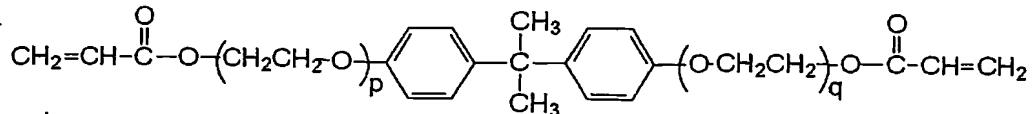


式（II）

（式中、m及びnは1～3の整数であり、m+n=4である。）

【0048】

【化3】

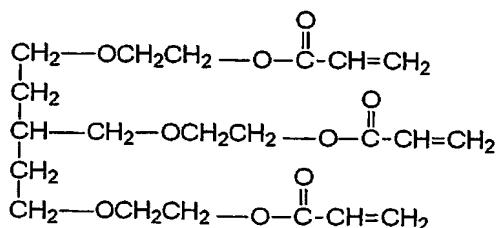


式(III)

(式中、p 及び q は 1 ~ 9 の整数であり、m + n = 10 である。)

【0049】

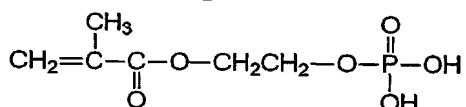
【化4】



式(IV)

【0050】

【化5】



式(V)

この組成物を用いて、下記試験方法により銀合金の半透明反射膜を用いたDVD-9の貼り合わせ光ディスクの耐久性を評価した。結果を表1に示した。

【0051】

4-tert-ブチルカテコールの含有比率を0.1質量% (実施例2)、0.5質量% (実施例3)、1質量% (実施例4)、5質量% (実施例5) とする以外は実施例1の組成物と同様にして、実施例2～実施例5の紫外線硬化型組成物を調製した。

実施例2～実施例5の評価結果を表1に示した。

【0052】

<比較例1>

4-tert-ブチルカテコール0.05部を用いない以外は実施例1の組成物と同様にして、紫外線硬化型組成物を調製した。

この組成物を用いて、下記試験方法により銀合金DVD-9の耐久性を評価した。結果を表1に示した。

<比較例2>

4-tert-ブチルカテコール0.05部を用いない以外は実施例1の組成物と同様にして、4-tert-ブチルカテコールの代わりにハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部を加え紫外線硬化型組成物を調製した。この組成物を用いて、下記試験方法により銀合金DVD-9の耐久性を評価した。結果を表1に示した。

【0053】

<耐光性試験 (蛍光灯下における曝露試験)>

記録情報のピットが形成され、その上にアルミニウムの薄膜が50nmの厚さで積層されたポリカーボネート製の光ディスク用基板に上記各実施例および比較例の紫外線硬化型組成物をディスペンサで塗布し、半透明反射膜として銀を主成分とする合金が15nmの厚さで積層されたポリカーボネート製の光ディスク用基板を重ね合わせた。次いでスピンドルで硬化塗膜の膜厚が約50～60μmになるよう回転させた。次いで、ウシオ電機株式会社製「クセノンフラッシュ照射装置 SBC-04型」を用い、設定電圧1800Vで、銀合金半透明反射膜付きの基板側から空气中で10ショット紫外線を照射して、

各組成物のDVD-9サンプルを作製した。

【0054】

上記各サンプルについて蛍光灯下における曝露試験を実施し、耐光性を評価した。20Wの蛍光灯（三菱電気製、ネオルミスーパーFLR20SW/M（20ワット））3本の前に、蛍光灯の中心から10cmの距離の位置で上記耐光試験1と同様に光ディスクの読み取り面側（銀合金半透明反射膜側）を蛍光灯に対向させ、72時間曝露前後の各サンプルのPIエラー、反射率を測定し耐光性を評価した。評価結果を表1に示した。

【0055】

【表1】

表1. 耐光性試験前後の銀合金半透明膜（LO）側の信号特性

評価項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
PIエラー	試験前	48	49	50	49	49	49	51
	試験後	59.5	61	62	63	63	65	66
	PIエラー-比	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3
反射率 %	判定	○	○	○	○	○	○	○
	試験前	24.3	24.2	24.2	24.7	24.8	24.5	24
	試験後	18.5	18.6	19.3	21.1	23.2	17.9	17.9
反射率 %	判定*	○	○	○	○	○	×(スペックアウト)	×(スペックアウト)

表1中、○は良好、×は不良の評価結果を表わす。

判定* 反射率はDVD-9の規格により、

18～30%を○

18%未満、16%以上を△

16%未満を×とした。

【0056】

表1の結果より、4-tert-ブチルカテコールを含有する実施例1～実施例5の組成物は、蛍光灯に曝露した後でもPIエラー比および反射率が良好であり、高耐久性であることが判る。

これに対し、4-tert-ブチルカテコールを含有させなかった比較例1は、反射率の評価項目で不良であることが判る。

また、4-tert-ブチルカテコールの代わりにハイドロキノンモノメチルエーテルを用いた比較例2においても反射率の評価項目で不良であることが判る。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 銀または銀を主成分とする合金の変質防止能に優れ、蛍光灯等の室内灯に曝露した後でも信号の読み取りエラー（P/Iエラー）の増加や反射率の低下が少ない、銀または銀を主成分とする合金を半透明膜または反射膜として使用した光ディスクを製造するための紫外線硬化型組成物を提供する。また、上記課題を解決する紫外線硬化型組成物を使用した光ディスクを提供する。

【解決手段】 銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を表面に有する光ディスク用基板の前記薄膜層に積層する樹脂層中に含有され、前記薄膜層の耐光性を向上させるための耐光性向上剤であって、式(I)

【化6】



で表される化合物を有効成分として含有することを特徴とする銀または銀を主成分とする合金からなる薄膜層を有する光ディスク用の耐光性向上剤を用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-424804
受付番号	50302107050
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年12月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年12月22日
-------	-------------

特願 2003-424804

出願人履歴情報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日 1990年 8月17日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏名 大日本インキ化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.